International Science Journal of Engineering & Agriculture
2022; 1(2): 1-8
https://isg-journal.com/international-science-journal-of-engineering-agriculture/
doi: 10.46299/j.isjea.20220102.1
ISSN: 2720-6319 (Online)

INTERNATIONAL SCIENCE GROUP

Calculation of chemical reaction temperatures of stepwise iron reduction from hematite with CO gas and gasification of solid carbon by degrees of chemical affinities of substances with oxygen

Panteikov Sergei Petrovych[1]

[1]Department of Metallurgy of Black Metals and Metal Processing, Metallurgical Faculty, Dniprovsky State Technical University, Dniprobudivs'ka street, 2, Kam'yanske sity, Dnipropetrovs'k region, 51918, Ukraine.
ORCID: 0000–0002–0385–7603

Email address:

[1]ser_pant_in@ukr.net

To cite this article:

Panteikov Sergei Petrovych. Calculation of chemical reaction temperatures of stepwise iron reduction from hematite with CO gas and gasification of solid carbon by degrees of chemical affinities of substances with oxygen. *International Science Journal of Engineering & Agriculture.* Vol. 1, No. 2, 2022, pp. 1-8. doi: 10.46299/j.isjea.20220102.1.

Received: 05 10, 2022; **Accepted**: 05 14, 2022; **Published**: 06 01, 2022

Abstract: This article presents the results of a theoretical analysis that made it possible to evaluate the thermodynamic conditions for the flow of chemical reactions of the stepwise reduction of iron from hematite with a reducing gas CO and the Bell–Boudoir chemical reaction (gasification of solid carbon). Taking into account the degrees of chemical affinity for oxygen of the reduced substance and the reducing agent, it is confirmed that for each of the indicated reduction reactions, there is a certain (called the "boundary" temperature by the author), up to (for the processes of reduction of magnetite from hematite and wustite from magnetite) or above (for the process of reducing iron from wuestite) which the reducing gas CO can not thermodynamically be a reducing agent for iron or its lower oxides, and also up to which the gasification of solid carbon by the Bell–Boudoir reaction is thermodynamically impossible. Using the expressions available in the literature and derived by the author of the work, graphical dependences of the numerical values of the Gibbs free energy on temperature were obtained for oxidative reactions of obtaining (due to oxidation with gaseous oxygen) iron oxides (FeO from Fe, Fe_3O_4 from FeO, Fe_2O_3 from Fe_3O_4 and carbon oxides (CO from C, CO_2 from C and from CO), which made it possible to estimate the degree of chemical affinity of the reduced substance and the reducing agent for oxygen in these oxidative reactions; based on which all possible numerical values of the boundary temperatures and the temperature range of their thermodynamically possible occurrence were found for the reduction reactions of the stepwise production of iron from hematite with CO gas and gasification of solid carbon, the most probable of them were substantiated.

Keywords: degree of chemical affinity for oxygen, iron oxide, carbon monoxide, reduction, solid carbon gasification, chemical reaction, Gibbs energy, enthalpy, entropy, thermodynamic conditions, boundary temperature, Bell–Boudoir reaction.

Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом СО і газифікації твердого вуглецю за мірами хімічної спорідненості речовин до кисню

Пантейков Сергій Петрович[1]

[1]Кафедра металургії чорних металів та обробки металів тиском, металургійний факультет, Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська, 2, м. Кам'янське, Дніпропетровська область, 51918, Україна.
ORCID: 0000–0002–0385–7603

Email address:
[1]ser_pant_in@ukr.net

Анотація: У статті наведено результати теоретичного аналізу, який дозволив оцінити термодинамічні умови перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту відновним газом СО, а також хімічної реакції Белла–Будуара (газифікації твердого вуглецю). Повторно, але вже із врахуванням мір хімічної спорідненості до кисню відновленої речовини та відновника, підтверджено, що для кожної із зазначених хімічних реакцій існує певна (що названа автором «гранична») температура, до якої (для процесів відновлення магнетиту з гематиту та вюститу з магнетиту) або понад яку (для процесу відновлення заліза з вюститу) відновний газ СО не може бути відновником для заліза або його нижчих оксидів, а також до якої термодинамічно неможлива газифікація твердого вуглецю за реакцією Белла–Будуара. За допомогою виразів, що є в літературних джерелах і виведені автором роботи, було одержано графічні залежності чисельних значень вільної енергії Гіббса від температури для окислювальних реакцій отримання (за рахунок окислення газоподібним киснем) оксидів заліза (FeO з Fe, Fe_3O_4 з FeO, Fe_2O_3 з Fe_3O_4) і оксидів вуглецю (CO з C, CO_2 з C і з CO), які дозволили оцінити міри хімічної спорідненості відновленої речовини та відновника до кисню в зазначених окислювальних реакціях, на підставі яких для відновних реакцій ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом СО та газифікації твердого вуглецю були знайдено всі можливі чисельні значення граничних температур і діапазону температур їх термодинамічно можливого перебігу, обґрунтовано найбільш ймовірні з них.

Ключові слова: міра хімічної спорідненості до кисню, оксид заліза, монооксид вуглецю, відновлення, газифікація твердого вуглецю, хімічна реакція, вільна енергія Гіббса, ентальпія, ентропія, термодинамічні умови, гранична температура, реакція Белла–Будуара.

1. Вступ

У випадку хімічного відновлення металів з їх оксидів зв'язування кисню здійснюється речовинами-відновниками, що мають більш високу міру хімічної спорідненості до кисню, ніж відновлюваний метал [1]. Здатність різних речовин хімічно зв'язувати кисень можна оцінити за величиною вільної енергії Гіббса утворення оксидів (або за пружністю дисоціації оксидів) за різних температур. Аналіз цих даних показує, що стійкість таких оксидів як CO_2 і H_2O в широкому інтервалі температур значно вища, ніж стійкість оксидів більшості металів. Це визначає можливість використання широко розповсюджених і найдешевших речовин (елементів і сполук) – твердого вуглецю С і газів: монооксиду вуглецю СО та водню H_2 як найпоширеніших відновників металів з їх оксидів. Такі процеси називають відповідно *прямим* і *непрямим* відновленням заліза [2].

На даний час, не зважаючи на проведення численних досліджень, практично всі вчені–металурги визнають, що механізм відновлення заліза із залізних руд (або залізорудної сировини) в шахтних печах так досі і не розкрито – єдиної думки з цього питання немає [3]. Існує стійка думка, що залізо в будь–якій відновній печі може відновлюватися як за допомогою твердого вуглецю коксу/вугілля, так і за допомогою газів–відновників: СО (що є супутнім горінню твердого вуглецю коксу або вугілля) та H_2 (якщо цей газ присутній у відновній атмосфері печі), але як саме, досі ніхто точного механізму відновлення заліза так і не встановив, хоча висувалися різні теорії – двостадійна, адсорбційно–автокаталітична, електронна тощо.

При цьому існуючі в технічній літературі формули для розрахунку вільної енергії Гіббса (ізобарно–ізотермічного потенціалу) дають різні її чисельні значення для кожної реакції процесу ступінчастого відновлення заліза з його оксидів зазначеними вище відновниками і для реакції газифікації твердого вуглецю (реакції Белла–Будуара), говорячи про різні

термодинамічні умови перебігу однієї і тієї ж відновної хімічної реакції.

2. Сучасний стан проблеми і шляхи її вирішення

2.1. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Незважаючи на величезну кількість присвячених дослідженню процесів відновлення заліза з його оксидів різноманітними відновниками (твердим вуглецем C, газами–відновниками CO і H_2) робіт різних авторів, в яких на основі обробки отриманих дослідних даних сформульовані певні теоретичні висновки цих досліджень, попередній термодинамічний аналіз для з'ясування можливості протікання відновних реакцій ступінчастого відновлення заліза і Белла–Будуара в жодній з них не проводився, хоча був вкрай необхідний. Адже такий аналіз, заздалегідь визначивши термодинамічні температури перебігу цих реакцій, дозволив би з позицій другого початку термодинаміки з упевненістю констатувати взагалі про можливість існування тих чи інших відновних реакцій за різних температур реального процесу, а при виявленні можливості їх перебігу дозволив би з'ясувати наступне: що саме виступатиме відновником заліза з його оксидів на кожному етапі ступінчастого відновлення; при яких температурах починається процес газифікації твердого вуглецю C з утворенням газу CO.

Такий термодинамічний аналіз (частковий) вже був зроблений автором даної роботи для процесів ступінчастого відновлення Fe, Mn, Si газом CO і газифікації твердого вуглецю C [4–6], подібний аналіз процесів відновлення Fe з вюститу і газифікації C виконувався також автором іншої роботи [7]. Крім того, автором цієї роботи був проведений більш широкий аналіз термодинамічних умов протікання хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з його оксидів газом CO і газифікації твердого вуглецю C на підставі виразів, що наявні у літературі [8], і формул, які були виведені [9] безпосередньо автором даної роботи. Порівняння [10] результатів цих досліджень [8, 9] виявило повну розбіжність чисельних значень граничних температур, які отримані за різними (літературними і авторськими) формулами, що говорить про необхідність проведення додаткового термодинамічного аналізу зазначених процесів за допомогою іншого методу з наступним порівнянням отриманих результатів з даними попередніх досліджень автора.

2.2. Постановка завдання

Цілями даної роботи є знаходження чисельних значень температур (названих автором «граничними») для відновних хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO та газифікації твердого вуглецю C (реакції Белла-Будуара), до яких або понад які перебіг зазначених реакцій буде неможливим, виконавши для цього розрахунки температурних залежностей чисельних значень вільної енергії Гіббса реакцій окислення газоподібним киснем речовин, які є продуктами відновлення та відновниками у кожній із зазначених відновних реакцій, використовуючи при цьому для розрахунків:

- вирази інших авторів, що наявні в технічній літературі;
- вирази, що виведені автором даної роботи.

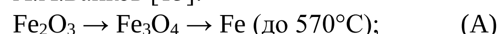
2.3. Матеріали та методи досліджень

Для досліджень застосовувався метод, що заснований на порівнянні мір хімічної спорідненості речовин до кисню в залежності від температури у реакціях окислення потрібних речовин (що є відновленою речовиною та відновником у відновних реакціях) газоподібним киснем. Даний метод вперше застосував британський фізик і хімік Г.Еллінгем при побудові своєї всесвітньо відомої діаграми [11] для передбачення термодинамічних умов відновлення металів з їх оксидів або сульфідів певним відновником [7]. Для здійснення обчислень та обробки отриманих результатів розрахунків було задіяно комп'ютерну програму MS Excel 2013.

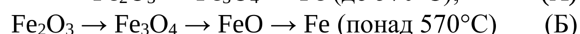
3. Основна частина

3.1. Термодинамічні розрахунки

Відомо [2], що відновлення заліза з його оксидів проходить послідовно: шляхом відібрання кисню у самого вищого оксиду заліза і послідовного перетворення його на нижчі оксиди, а наприкінці – безпосередньо на залізо. Тобто віддача кисню оксидами заліза відбувається ступінчасто – за схемами, які вперше описав відомий металург і винахідник Російської Імперії, професор Д.К.Чернов [12] і детально досліджував у своїх роботах академік СРСР А.А.Байков [13]:



$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe \text{ (до 570°C)}; \quad (А)$$



$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \text{ (понад 570°C)} \quad (Б)$$

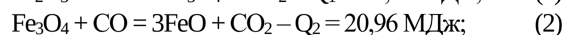
Для металургів значний інтерес має схема (Б) відновлення заліза, оскільки всі металургійні процеси відбуваються при високих температурах.

Через наявність у шахтних протиточних відновних печах для отримання заліза із залізовмісної сировини (типу доменної) кокса або вугілля, що завантажується до них, у порожнині печей утворюється значна кількість відновного газу CO в результаті неповного (тобто при нестачі кисню) горіння вуглецю C твердого (або газоподібного) палива (якого, як правило, завжди надлишок): $2C + O_2 = 2CO$.

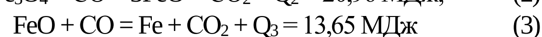
Розглянемо хімічні реакції процесу непрямого ступінчастого відновлення заліза (Fe) із гематиту (Fe_2O_3) монооксидом вуглецю (CO) [2]:



$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + Q_1 = 37{,}25 \text{ МДж}; \quad (1)$$



$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - Q_2 = 20{,}96 \text{ МДж}; \quad (2)$$

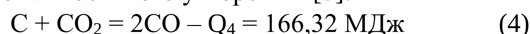


$$FeO + CO = Fe + CO_2 + Q_3 = 13{,}65 \text{ МДж} \quad (3)$$

На даний час прийнято, що реакції (1)–(3) відбуваються, головним чином, у верхніх (холодніших)

горизонтах шахтної відновної печі [14]. Ця думка спирається на отримані раніше експериментальні дані [15], які показали, що непряме відновлення заліза відповідає досить помірним (до 900–1000°С) температурам.

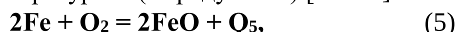
Хімічна реакція Белла–Будуара, що являє собою одну з реакцій газифікації твердого вуглецю [2], є важливою з точки зору забезпечення у просторі відновної печі непрямого відновлення заліза з його оксидів газом СО внаслідок можливості його утворення [3]:



$$C + CO_2 = 2CO – Q_4 = 166{,}32\ \text{МДж} \qquad (4)$$

Для оцінки можливості перебігу зазначених реакцій (1)–(4) застосовано метод, який заснований на тому, що гранична температура реакції (має певне значення для кожної реакції (1)–(4), при якій досягається її рівновага) відповідає такому значенню, при якому міри хімічної спорідненості до кисню відновленої речовини (або заліза Fe (реакція (3)), або його нижчого оксиду Fe_3O_4 чи FeO (реакції (1) чи (2)), або СО (реакція (4))) і відновника (газу СО у реакціях (1)–(3) або твердого С у реакції (4)) стають однаковими. При цьому, міри хімічної спорідненості зазначених речовин до кисню при певних температурах *T* оцінюються залежними від *T* чисельними значеннями ΔG_T^O, що обчислені за взятими з різних літературних джерел формулами для розрахунку ΔG_T^O реакцій окислення газоподібним киснем пари тих самих елементів або сполук (відновника до продукту окислення та відновленого продукту реакції до початкової речовини), які присутні у кожній із відновних реакцій (1)–(4).

З курсів фізичної хімії та заснованої на її положеннях теорії металургійних процесів відомі наступні хімічні реакції окислення Fe до FeO, FeO до Fe_3O_4, Fe_3O_4 до Fe_2O_3, С до СО і до CO_2, СО до CO_2 та різні формули для обчислення значень ΔG_T^O (Дж/моль O_2) цих реакцій в залежності від температури *T* (в градусах К) [16–21]:



$$\mathbf{2Fe + O_2 = 2FeO + Q_5,} \qquad (5)$$

$\Delta G_T^O(5) = -524774 + 127{,}12\cdot T$, $T = 843–1183$ К,

$\Delta G_T^O(5) = -526364 + 128{,}44\cdot T$, $T = 1184–1649$ К,

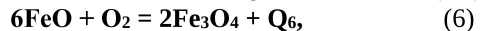
$\Delta G_T^O(5) = -457868 + 86{,}92\cdot T$, $T = 1650–1808$ К,

$\Delta G_T^O(5) = -479974 + 99{,}14\cdot T$, $T = 1809–3000$ К [16, 17]; (5.1)

$\Delta G_T^O(5) = -511160 + 122{,}96\cdot T$ [18]; (5.2)

$\Delta G_T^O(5) = -519200 + 125\cdot T$ [19]; (5.3)

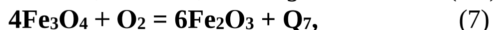
$\Delta G_T^O(5) = -502960 - 36{,}2\cdot T + 63{,}818\cdot T\cdot \log T$ [20]; (5.4)



$$\mathbf{6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4 + Q_6,} \qquad (6)$$

$\Delta G_T^O(6) = -636130 + 255{,}67\cdot T$ [28]; (6.1)

$\Delta G_T^O(6) = -543110 - 344{,}1\cdot T + 169{,}893\cdot T\cdot \log T$ [20]; (6.2)



$$\mathbf{4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 + Q_7,} \qquad (7)$$

$\Delta G_T^O(7) = -586770 + 340{,}20\cdot T$ [28]; (7.1)

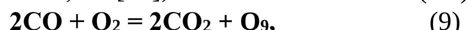
$\Delta G_T^O(7) = -405040 - 277{,}4\cdot T + 158{,}081\cdot T\cdot \log T$ [20]; (7.2)



$$\mathbf{2C + O_2 = 2CO + Q_8,} \qquad (8)$$

$\Delta G_T^O(8) = -221120 - 179{,}75\cdot T$, $T = 773–2273$ К [16–18]; (8.1)

$\Delta G_T^O(8) = -204200 - 178{,}6\cdot T$ [21]; (8.2)



$$\mathbf{2CO + O_2 = 2CO_2 + Q_9,} \qquad (9)$$

$\Delta G_T^O(9) = -565390 + 175{,}17\cdot T$ [17, 18]; (9.1)

$\Delta G_T^O(9) = -566307 + 175{,}47\cdot T$, $T = 773–2273$ К [16]; (9.2)



$$\mathbf{C + O_2 = CO_2 + Q_{10},} \qquad (10)$$

$\Delta G_T^O(10) = -393260 - 2{,}29\cdot T$, $T = 773–2273$ К [16–18]; (10.1)

$\Delta G_T^O(10) = -393100 - 6{,}7\cdot T$ [21] (10.2)

На рис. 1 наведено побудовані автором [22] графічні залежності розрахованих за формулами (5.1)–(5.4), (6.1), (6.2), (7.1), (7.2), (8.1), (8.2), (9.1), (9.2), (10.1), (10.2) чисельних значень ΔG_T^O від температури *T* для реакцій (5)–(10), за якими оцінюється температурна залежність міри хімічної спорідненості до кисню зазначених у їх лівій частині початкових речовин, що є продуктами відновлення і відновниками у реакціях (1)–(4).

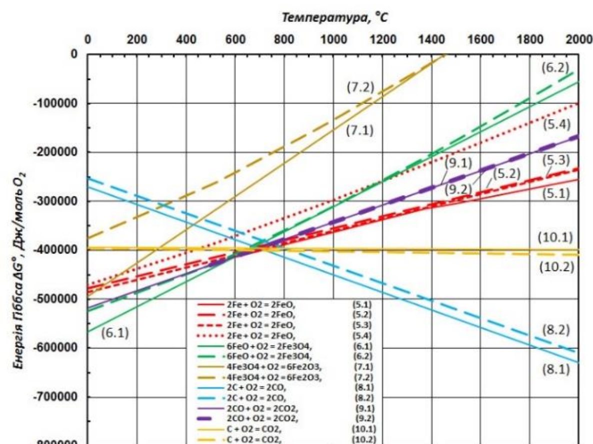


***Рисунок 1**. Температурні залежності значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^O реакцій (5)–(10), що розраховані за виразами (5.1)–(5.4), (6.1)і (6.2), (7.1) і (7.2), (8.1) і (8.2), (9.1) і (9.2), (10.1) і (10.2) з літератури*

Для порівняння цих даних додатково був проведений термодинамічний аналіз, що передбачав вивід власних формул для розрахунку ΔG_T^O реакцій (5)–(10) для з'ясування термодинамічних умов перебігу реакцій (1)–(3) відновлення нижчих оксидів заліза і самого заліза газом СО та реакції (4) газифікації твердого вуглецю С.

Вивід формул здійснювалося за методикою, що описана в джерелах [23, 24], із застосуванням стандартних (табличних) значень ентальпій утворення $\Delta H^o_{f,298}$ неорганічних речовин та їх ентропій S^o_{298} з джерела [25]; чисельні значення необхідних з них наведено у табл. 1.

***Таблиця 1.** Стандартні значення ентальпій утворення $\Delta H^o_{f,298}$ деяких речовин та їх ентропій S^o_{298} [25]*

Речовина	Стан	$\Delta H^o_{f,298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/(моль·К)
Fe_2O_3	кристаліч.	– 822	87
Fe_3O_4	кристаліч.	– 1117,13	146,19
FeO	кристаліч.	– 264,8	60,8
Fe	кристаліч.	0	27,15
C	кристаліч. (графіт)	0	5,74
CO	газ	– 110,52	197,54
CO_2	газ	– 393,51	213,67
O_2	газ	0	205,04

Методика виводу формул [23, 24] для обчислення чисельних значень енергії Гіббса ΔG_T^O в залежності від температури *T* полягає у наступному.

Як відомо [26], у будь–якому хімічному процесі одночасно діють два протилежні один одному фактори: ентальпійний (ΔH^O) та ентропійний ($T \cdot \Delta S^O$). Їх сумарний ефект у процесах, що проходять при

постійному тиску та певній температурі, визначає зміну чисельного значення ΔG_T^O за ходом зміни T.

Формула для розрахунку значення ΔG_T^O будь–якої реакції в залежності від T, виходячи із наслідку закону Гесса, має наступний загальний вигляд [23, 24]:

$$\Delta G_T^O = \Delta H^O - T \cdot \Delta S^O, \qquad (11)$$

де ΔH^O і ΔS^O – відповідно ентальпія (Дж/моль) і ентропія (Дж/(моль·К)) аналізованої хімічної системи; їх чисельні значення знаходяться [23, 24]:

$$\Delta H^O = \sum \Delta H^o_{прод.} - \sum \Delta H^o_{поч.} = c \cdot \Delta H_3^o - \left(b \cdot \Delta H_2^o + a \cdot \Delta H_1^o\right); \quad (12)$$

$$\Delta S^O = \sum \Delta S^o_{прод.} - \sum \Delta S^o_{поч.} = c \cdot \Delta S_3^o - \left(b \cdot \Delta S_2^o + a \cdot \Delta S_1^o\right), \quad (13)$$

де $\sum \Delta H^o_{поч.}$, $\sum \Delta H^o_{прод.}$ і $\sum \Delta S^o_{поч.}$, $\sum \Delta S^o_{прод.}$ – відповідно суми стандартних ентальпій утворення початкових речовин та продукту реакції, Дж/моль, і суми їх стандартних ентропій, Дж/(моль·К); ΔH_1^o, ΔH_2^o, ΔH_3^o та ΔS_1^o, ΔS_2^o, ΔS_3^o – відповідно стандартні ентальпії та ентропії початкових речовин і продукту реакції (див. табл. 1); a, b, c – стехіометричні коефіцієнти хімічної реакції.

Виведені [27] автором роботи формули для розрахунку значень ΔG_T^O (Дж/моль O_2) хімічних реакцій (5)–(10) в залежності від T (в градусах К) мають вигляд:

$$\Delta G_T^O(5) = -529600 + 137{,}74 \cdot T; \qquad (V)$$
$$\Delta G_T^O(6) = -645460 + 277{,}46 \cdot T; \qquad (VI)$$
$$\Delta G_T^O(7) = -463480 + 267{,}80 \cdot T; \qquad (VII)$$
$$\Delta G_T^O(8) = -221040 - 178{,}56 \cdot T; \qquad (VIII)$$
$$\Delta G_T^O(9) = -565980 + 172{,}78 \cdot T; \qquad (IX)$$
$$\Delta G_T^O(10) = -393510 - 2{,}89 \cdot T \qquad (X)$$

На рис. 2 наведено побудовані автором [27] графічні залежності розрахованих за власними виразами (V)–(X) чисельних значень ΔG_T^O від температури T (в °С) для окислювальних реакцій (5)–(10), за якими можна оцінити температурну залежність міри хімічної спорідненості до кисню продуктів відновлення та відновників у відновних реакціях (1)–(4), що присутні у лівій частині окислювальних реакцій (5)–(10) як початкові речовини (елементи чи сполуки).

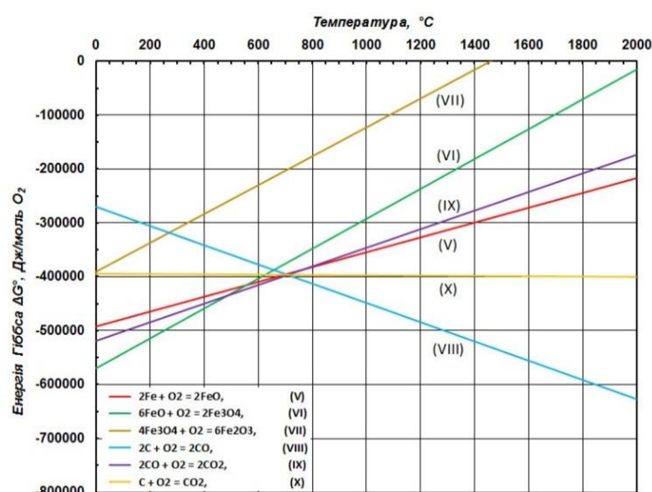


Рисунок 2. *Температурні залежності значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^O реакцій (5)–(10), що розраховані за формулами (V)–(X) автора*

Численні значення граничних температур $T_{гр}$ для реакцій (1)–(4) визначаються на рис. 1 і рис. 2 за точками перетину ліній ΔG_T^O кожної з реакцій (5)–(8) із лінією ΔG_T^O реакції (9), при цьому досягаються умови рівності значень ΔG_T^O у реакціях кожної пари: $\Delta G_T^O(7) = \Delta G_T^O(9)$, $\Delta G_T^O(6) = \Delta G_T^O(9)$, $\Delta G_T^O(5) = \Delta G_T^O(9)$, $\Delta G_T^O(8) = \Delta G_T^O(9)$. Температури у точках перетину відповідають тим значенням $T_{гр}$, при яких досягається рівноважний стан кожної з реакцій (1)–(4) відповідно; при цьому треба зауважити, що для аналізу термодинамічних умов можливості перебігу реакцій (1)–(3) потрібно брати хімічну реакцію (9) окислення СО до CO_2, а не реакцію (8) окислення С до СО, як у джерелах [16, 28], і тим паче не реакцію (10) окислення С до CO_2. У відповідності до рис. 1 і рис. 2 у прямому напрямку хімічні реакції (1)–(4) будуть проходити в області значень $\Delta G_T^O < 0$ для реакцій (5)–(9) і в діапазоні температур перебігу $T_{пр}$ (див. рис. 1 і рис. 2), де відновник (газ СО у реакціях (1)–(3) чи твердий вуглець С у реакції (4)) матиме менше чисельне значення ΔG_T^O, тобто більш високу міру хімічної спорідненості до кисню, ніж відновлювана речовина (нижчий оксид заліза у реакціях (1) і (2), залізо у реакції (3), відновний газ СО у реакції (4)).

Чисельні значення граничних температур $T_{гр}$ для реакцій (1)–(4), які відповідають знайденим значенням температур T у точках перетину (рис. 1, рис. 2) ліній ΔG_T^O окислювальних реакцій (5)–(8) з лінією ΔG_T^O окислювальної реакції (9), та чисельні значення діапазону температур перебігу $T_{пр}$ для відновних реакцій (1)–(4) занесемо до табл. 2.

Таблиця 2. *Значення граничних температур $T_{гр}$ і діапазонів температур перебігу $T_{пр}$ реакцій (1)–(4)*

Хімічні реакції		**Формули для розрахунку ΔG_T^O**	**Розрахункові значення $T_{гр}$ і діапазону $T_{пр}$, °С**[1]
$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	(1)	(7.1) і (9.1)	$T_{гр} = –143{,}448$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(7.2) і (9.1)	Рішення немає; $T_{пр} > 0$
		(7.1) і (9.2)	$T_{гр} = –148{,}779$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(7.2) і (9.2)	Рішення немає; $T_{пр} > 0$
		(VII) і (IX)	$T_{гр} = –1351{,}72$; $T_{пр} > T_{гр}$
$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	(2)	(6.1) і (9.1)	$T_{гр} = 605{,}758$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(6.2) і (9.1)	$T_{гр} = 495{,}976$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(6.1) і (9.2)	$T_{гр} = 597{,}611$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(6.2) і (9.2)	$T_{гр} = 480{,}290$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(VI) і (IX)	$T_{гр} = 486{,}266$; $T_{пр} > T_{гр}$
$FeO + CO = Fe + CO_2$	(3)	(5.1) і (9.1)	$T_{гр} = 572{,}286$; $T_{пр} < T_{гр}$
		(5.2) і (9.1)	$T_{гр} = 765{,}690$; $T_{пр} < T_{гр}$
		(5.3) і (9.1)	$T_{гр} = 647{,}670$; $T_{пр} < T_{гр}$
		(5.4) і (9.1)	Рішення немає; $T_{пр} > 0$
		(5.1) і (9.2)	$T_{гр} = 586{,}007$; $T_{пр} < T_{гр}$
		(5.2) і (9.2)	$T_{гр} = 777{,}219$; $T_{пр} < T_{гр}$
		(5.3) і (9.2)	$T_{гр} = 660{,}366$; $T_{пр} < T_{гр}$
		(5.4) і (9.2)	Рішення немає; $T_{пр} > 0$
		(V) і (IX)	$T_{гр} = 765{,}242$; $T_{пр} < T_{гр}$
$C + CO_2 = 2CO$	(4)	(8.1) і (9.1)	$T_{гр} = 696{,}993$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(8.2) і (9.1)	$T_{гр} = 747{,}974$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(8.1) і (9.2)	$T_{гр} = 698{,}756$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(8.2) і (9.2)	$T_{гр} = 749{,}699$; $T_{пр} > T_{гр}$
		(VIII) і (IX)	$T_{гр} = 708{,}784$; $T_{пр} > T_{гр}$

[1]Знаки «>» і «<» між $T_{пр}$ і $T_{гр}$ свідчать про умови перебігу реакцій (1)–(4): якщо знак «>», то реакція проходить понад $T_{гр}$, якщо знак «<», то реакція проходить до $T_{гр}$.

3.2. Аналіз отриманих наукових результатів

Виходячи з рис. 1, рис. 2, і даних табл. 2, проходження відновних хімічних реакцій (1)–(4) буде можливо:

● *реакція (1)*

– за формулами з літературних джерел: при $T_{пр} > –148,779…–143,448$°С;

– за формулами автора: при $T_{пр} > –1351,720$°С;

● *реакція (2)*

– за формулами з літературних джерел: при $T_{пр} > 480,290…605,758$°С;

– за формулами автора: при $T_{пр} > 486,266$°С;

● *реакція (3)*

– за формулами з літературних джерел: при $T_{пр} < 572,286…777,219$°С; за графічними залежностями з джерела [7] – приблизно до 600 K, тобто при $T_{пр} < 327$°С;

– за формулами автора: при $T_{пр} < 765,242$°С;

● *реакція (4)*

– за формулами з літературних джерел: при $T_{пр} > 696,993…749,699$°С; за графічними залежностями з джерела [7] – приблизно понад 830 K, тобто при $T_{пр} > 557$°С;

– за формулами автора: при $T_{пр} > 708,784$°С.

Наведені у роботі чисельні значення $T_{гр}$, що отримані [22] за даним методом з використанням виразів і графічних залежностей різних авторів з літератури, значно розбігаються між собою та з усіма чисельними значеннями $T_{гр}$, які отримані автором раніше за іншим методом (розрахунком значень ΔG_T^O безпосередньо для відновних реакцій (1)–(4)) як з використанням формул з літературних джерел [8, 10], так і формул, що виведені автором [9, 10], свідчить, вірогідно, про некоректність, ненадійність, а можливо, і про неправильність всіх або частини літературних формул.

Наведені у роботі чисельні значення $T_{гр}$, що отримані за даним методом з використанням формул автора [27], також мають значні розбіжності з усіма чисельними значеннями $T_{гр}$, які були отримані [8, 10] обома зазначеними методами розрахунку з використанням виразів і графіків інших авторів з літератури, але повністю збігаються з усіма чисельними значеннями $T_{гр}$, що були отримані раніше за іншим методом (див. вище) за розрахунковими формулами автора [9, 10], що із високою мірою достовірності свідчить про правильність всіх авторських формул і знайдених автором (причому за двома різними методами [9, 27]) чисельних значень $T_{гр}$ і $T_{пр}$ для відновних реакцій (1)–(4).

Отримані у роботі результати показали однакові тенденції щодо температурного обмеження перебігу кожної з відновних реакцій (1)–(4) як за власними формулами автора, так і за виразами інших дослідників з літератури (окрім формул (7.2) і (5.4)) у їх парі з виразами (9.1) і (9.2), при цьому:

● використання формули (7.2) з джерела [20] не має рішення, тобто не дає чіткого визначення чисельного значення $T_{гр}$ (можливо обмежується певним діапазоном застосування), встановлюючи тільки той факт, що перебіг реакції (1) буде можливим при $T_{пр} > 0$°С (див. табл. 2);

● використання формули (5.4) з джерела [20] теж не має рішення, тобто також не дає чіткого визначення значення $T_{гр}$; згідно з ним $T_{пр} > 0$°С (див. табл. 2); однак, це йде врозріз з даними автора та інших авторів [16–19], адже згідно їх рівнянь (V) і (5.1)–(5.3) перебіг реакції (3) можливий лише до $T_{гр} = 765,242$°С і до $T_{гр} = 572,286...777,219$°С відповідно; можливо рівняння (5.4) обмежується певним діапазоном застосування або, що більш вірогідно, при наборі статті [20] була допущена механічна помилка – заміна коефіцієнта 36,2 у другому доданку рівняння на 86,2 або 96,2 дає $T_{гр} = 557,640$°С ($T_{пр} < 557,640$°С) або $T_{гр} = 418,963$°С ($T_{пр} < 418,963$°С), тобто тоді значення $T_{гр}$ і $T_{пр}$ стануть наближеними (див. табл. 2) до значень $T_{гр}$ і $T_{пр}$, які отримані з використанням виразу (5.1) з літератури, а також наведені у джерелі [7].

4. Висновки

В даній роботі на підставі порівняння всіх даних, що були отримані автором внаслідок проведеного ним комплексу теоретичних досліджень [8–10, 22, 27] процесів ступінчастого відновлення заліза з гематиту та газифікації твердого вуглецю методами термодинамічного аналізу із застосуванням наявних у технічній літературі виразів та формул, які були виведені автором особисто з використанням стандартних значень ентальпій та ентропій речовин, для розрахунку енергії Гіббса ΔG_T^O вперше підтверджено гіпотезу, що була також вперше висунута [29] автором роботи, щодо неможливості перебігу реакції (3) відновлення заліза із вюститу газом СО (піонером цієї гіпотези був Л.Грюнер у 1872 році [30], неспроможність якої вперше обгрунтував автор цієї роботи у 2021 році [31]) при високих (вищих за 709°С) температурах та існування для кожної з реакцій (1)–(4) певного значення температури (названої автором «граничною»), до якого (реакції (1), (2), (4)) або понад яке (реакція (3)) ці реакції не можуть перебігати, причому вперше із високою мірою достовірності (адже це цілком підтверджується попередніми роботами автора [9, 10], тобто за двома різними методами) для кожної із реакцій (1)–(4) встановлені теоретичні (термодинамічні) значення граничних температур $T_{гр}$ та діапазону температур їх перебігу $T_{пр}$, останні з яких за дослідженнями автора роботи склали (див. рис. 1, рис. 2, і табл. 2):

● для реакції (1) відновлення Fe_3O_4 з Fe_2O_3 газом СО $T_{пр} > –1352°C;$

● для реакції (2) відновлення FeO з Fe_3O_4 газом СО $T_{пр} > 486°C;$

● для реакції (3) відновлення Fe з FeO газом СО $T_{пр} < 765°C;$

● для реакції (4) Белла–Будуара (газифікації вуглецю) $T_{пр} > 709°C.$

Посилання

[1] Oxidizing and Reducing Agents. Last updated Sep 13, 2021. URL: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry

/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents

[2] Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н. и др. Металлургия чугуна.– М. : Металлургия, 1989. 512 с.

[3] Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., Вавилов Н.С., Алымов М.И. Низкотемпературное водородное восстановление нанокристаллического железосодержащего сырья // *Физика и химия обработки материалов.* 2000. № 4. С. 79–81. URL: http://imet.ac.ru/lab29/articles/84.pdf

[4] Пантейков С.П. О возможности восстановления вюстита монооксидом углерода // *Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #31. Technics and technology”* (Rotterdam (NL), 30.07.2020–31.07.2020).– Warszawa : Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2020. Str. 8–11. URL: http://конференция/files/7_viii_2020s.pdf

[5] Пантейков С.П. О восстановлении монооксида марганца монооксидом углерода // *Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #36. Technics and technology”* (London (GB), 29.12.2020–30.12.2020).– Warszawa : Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2020. Str. 73–76. URL: https://конференция.com.ua/files/108_07_i_2020_s.pdf

[6] Пантейков С.П. О восстановлении кремния из кремнезёма монооксидом углерода // *Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #37. Technics and technology”* (Berlin (DE), 30.01.2021–31.01.2021).– Warszawa : Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2021. Str. 28–30. URL: http://конференция/files/scientific_conference/109-7@II_2021.pdf

[7] Using Ellingham diagram, how to determine that in between C and CO which is better reducing agent? URL: https://socratic.org/questions/using-ellingham-diagram-how-to-determine-that-in-between-c-and-co-which-is-bette

[8] Пантейков С.П. О температурах протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO с позиций термодинамики // *“Trends of development modern science and practice”: Abstracts of the IX International Scientific and Practical Conference*, Stockholm, Sweden. November 16–19, 2021. P. 568–574. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.IX. URL https://isg-konf.com/ru/trends-of-development-modern-science-and-practice-ru/

[9] Пантейков С.П. Определение температур протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO и газификации твёрдого углерода по стандартным значениям энтальпии и энтропии // *“Modern aspects of science and practice”: Abstracts of the XI-th International Scientific and Practical Conference*, November 30 – December 03, 2021, Melbourne, Australia. P. 558–564. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.XI. URL: https://isg-konf.com/ru/modern-aspects-of-science-and-practice-ru/

[10] Пантейков С.П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO і газифікації твердого вуглецю за існуючими формулами і за стандартними значеннями ентальпії та ентропії речовин // Збірник наукових праць ДДТУ: (технічні науки) / Кам’янське : ДДТУ, 2021. Випуск 2 (39). С. 16–26. DOI: 10.31319/2519–2884.39.2021.2. URL: http://journals.uran.ua/index.php/2519-2884

[11] Ellingham Diagrams. URL: https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf

[12] Чернов Д.К. О прямом получении литого железа и стали в доменной печи (Сообщение в Императорское Русское техническое общество 20 января 1899 г.) // Избранные труды по металлургии и металловедению; под ред. В.Д.Садовского; составитель А.С.Фёдоров.– М. : Наука, 1983. С. 235–253.

[13] Байков А.А. Собрание трудов.– В 5 т. Т. 2: Труды в области металлографии (металловедения), теории металлургических процессов, общей и физической химии // Ред. сост. : чл.–кор. М.М.Карнаухов, проф. Г.А.Кащенко, проф. Н.П.Щапов и др.– М.–Л. : Издательство Академии наук СССР, 1948. 590 с.

[14] Дальский А.М., Арутюнова И.А., Барсукова Т.М. и др. Технология конструкционных материалов. Учебник для машиностроительных специальностей вузов: под общ. ред. А.М.Дальского.– 2–е изд., перераб. и доп.– М. : Машиностроение, 1985. 448 с.

[15] Восстановление железа из окислов в доменной печи. URL: http://metal-archive.ru/domennyy-process/2098-vosstanovlenie-zheleza-iz-okislov-v-domennoy-pechi.html

[16] Турчанин М.А. Теория и технология металлургического производства. Ч.1. Теория металлургических процессов: учеб. пособ. к практическим занятиям и изучению дисциплины.– Краматорск : ДГМА, 2008. 80 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/metod/tolv/ТТМП_ПР_Ч1.pdf

[17] Шаповалов А.Н. Теория металлургических процессов: учебно–методическое пособие.– Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС», 2015. 91 с. URL: http://nf.misis.ru/download/mt/Teoriy_metallurgicheskih_processov.pdf

[18] Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов.– Киев–Донецк: Вища школа, 1978. 288 с.

[19] Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов.– М. : Металлургия, 1986. 463 с.

[20] Morita K., Sano N. 3–Phase diagrams, phase transformations, and the prediction of metal properties // *Fundamentals of Metallurgy: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, 2005. P. 82–108. URL: http://steelcast.ru/d/80122/d/fundamentals_of_metallurgy.pdf

[21] Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник.– М. : СП Интернет–Инжиниринг. 1999. 764 с. URL: https://ttvsif.at.ua/page2.html

[22] Пантейков С.П. О влиянии степени химического сродства веществ к кислороду на возможность протекания реакций восстановления железа из гематита газом CO // *“Science foundations of modern science and practice”: Abstracts of the the X-th International Scientific and Practical Conference*, November 23–26, 2021, Athens, Greece. P. 640–648. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.X. URL: https://isg-konf.com/ru/science-foundations-of-modern-science-and-practice-ru/

[23] Расчёт термодинамических величин (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) реакций восстановления оксидов железа. URL: http://buzani.ru/zadachi/fizicheskaya-khimiya/1582-reaktsii-vosstanovleniya-oksidov-zheleza-zadachi-14-15

[24] Задачи к разделу Основы термодинамики с решениями. URL: http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/zadachi-k-razdelu-osnovy-termodinamiki.html

[25] Стандартные энтальпии образования $\Delta H^o_{обр.}$, стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G^o_{обр.}$ неорганических веществ и их стандартные энтропии S^o при 298,15 К. URL: https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ ThermicConstantsSubstEnorganic/

[26] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов.– 6–е изд.– М. : Высшая школа, 2006. 527 с.

[27] Пантейков С.П. Определение температур протекания реакций восстановления железа из гематита газом СО и газификации твёрдого углерода по степени химического сродства веществ к кислороду // *“Perspectives of development of science and practice”: Abstracts of the XIII-th International Scientific and Practical Conference*, December 14–17, 2021, Prague, Czech Republic. P. 596–605. DOI: 10.46299/ISG.2021.II.XIII. URL: https://isg-konf.com/ru/perspectives-of-development-of-science-and-practice-ru/

[28] Турчанин М.А., Абдулов А.Р. Методическое пособие к выполнению самостоятельной работы и изучению дисциплины “Теория и технология металлургического производства” для студентов специальности 7.090403.– Ч.1. Теория металлургического производства.– Краматорск : ДГМА, 2006. 48 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/metod/tolv/ТТМП_Ч1_СР.pdf

[29] Пантейков С.П. К термодинамике процессов восстановления железа из его оксидов в сыродутном горне. Часть 1. О восстановлении оксидом углерода // *Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #10. Technics and technology”* (London (GB), 30.10.2018–31.10.2018).– Warszawa : Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2018. Str. 39–47. URL: http://конференция.com.ua/files/82_7.pdf

[30] Рощин В.Е., Рощин А.В. Физика пирометаллургических процессов. – М. : Инфра–Инженерия, 2021. – 304 с.

[31] Пантейков С.П. О прямом и косвенном восстановлении железа // *Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #41. Technics and technology”* (Belgrade, Belgrad, Republika Srbija (RS), 30.05.2021–31.05.2021). – Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2021. – Str. 37–43. URL: http://конференция.com.ua/files/113_07_vi_2021.pdf